

**Flame retardants**

Patent Number: ☐ US4317769

Publication date: 1982-03-02

Inventor(s): SAITO TORANOSUKE;; OHISHI HIROYUKI

Applicant(s): SANKO KAIHATSU KAGAKU KENK

Requested Patent: ☐ DE3010375

Application Number: US19800131722 19800319

Priority Number(s): JP19800006906 19800125; JP19790031162 19790319


IPC Classification: C07F9/38; C08K5/53

EC Classification: C07F9/6571L4, C08K5/5357, C09K21/06

Equivalents: ☐ FR2451937, ☐ GB2049696, ☐ IT1130965, NL186961B, ☐ NL186961C, ☐ NL8001591

# 20

**Abstract**

Alkali metal salts or/and alkaline earth metal salts of cyclic phosphorus compounds expressed by the general formula  (wherein X1 to X8 each represent hydrogen, halogen, cyano group, acyl group, alkyl group, halogen-substituted alkyl group, aryl group, halogen-substituted aryl group or aralkyl group) are provided. These metal salts impart a specific flame retardancy to organic high molecular weight compounds prepared from alkylidenebisphenols as a raw material, without lowering the characteristic properties of substrates.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

51

Int. Cl. 3:

**C 07 F 9/40**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 K 3/28

C 08 K 5/53

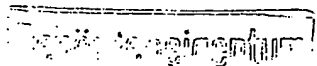
C 08 L 69/00

C 08 L 67/00

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**



**DE 30 10 375 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 30 10 375**

21

Aktenzeichen:

P 30 10 375.4

22

Anmeldetag:

18. 3. 80

43

Offenlegungstag:

2. 10. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

19. 3. 79 Japan P 31162-79

25. 1. 80 Japan P 6906-80

54

Bezeichnung:

Flammschutzmittel, Verfahren zu deren Herstellung und flammhemmende Kunstharzmassen

71

Anmelder:

Sanko Kaihatsu Kagaku Kenkyusho, Osaka (Japan)

74

Vertreter:

Füner, A.v., Dr.; Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;  
Schübel-Hopf, U., Dr.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, D., Dr.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Saito, Toranosuke, Ibaragi, Osaka; Ohishi, Hiroyuki, Moriyama,  
Shiga (Japan)

**DE 30 10 375 A 1**

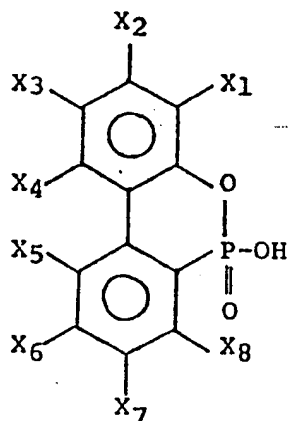
SANKO KAIHATSU KAGAKU KENKYUSHO

18. März 1980

" Flammenschutzmittel, Verfahren zu deren Herstellung und  
flammschützende Kunstharzmassen "

P a t e n t a n s p r ü c h e

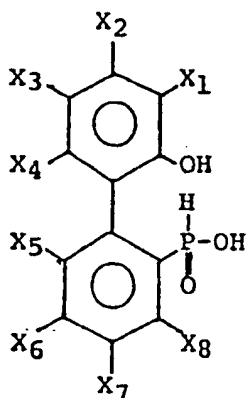
1. Flammenschutzmittel, enthaltend Alkalimetall- und/oder  
Erdalkalimetallsalze von cyclischen Phosphorverbindungen  
der allgemeinen Formel I



(I)

in der X<sub>1</sub> bis X<sub>8</sub> Wasserstoff, Halogen, Cyano, Acyl, Alkyl,

- 1 Halogenalkyl, Aryl, Halogenaryl oder Aralkyl bedeuten.
2. Flammenschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste  $X_1$  bis  $X_8$  ein Elektronen anziehender Rest aus der Gruppe Halogen, Cyano, Acyl, Halogenalkyl, Aryl und Halogenaryl ist.
3. Flammenschutzmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronen anziehende Rest ein Halogenatom ist.
4. Flammenschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $X_1$  und  $X_3$  Halogen und  $X_2$  sowie  $X_4$  bis  $X_8$  Wasserstoff bedeuten.
5. Flammenschutzmittelmischung, enthaltend 100 Gewichtsteile eines Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzes einer cyclischen Phosphorverbindung der allgemeinen Formel I und 30 bis 3000 Gewichtsteile einer Organohalogenverbindung.
6. Verfahren zur Herstellung der Flammenschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalz einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel II



(II)

1 in der  $X_1$  bis  $X_8$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,  
durch Erhitzen auf eine Temperatur über  $130^{\circ}\text{C}$  dehydriert.

5 7. Flammhemmende Kunstharzmassen, enthaltend 100 Gewichts-  
teile eines aromatischen Polycarbonats oder eines Polykonden-  
sats oder Copolykondensats einer aromatischen Dihydroxyl-  
verbindung mit einer aromatischen Dicarbonsäure, 0,02 bis  
10 5 Gewichtsteile eines Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetall-  
salzes einer cyclischen Phosphorverbindung der allgemeinen  
Formel I und 0 bis 5 Gewichtsteile einer Organohalogenver-  
bindung.

15

20

25

30

35

L

1

5 Hochmolekulare organische Materialien sind gewöhnlich leicht  
brennbar und es ist daher oft erforderlich, sie flammfest  
auszurüsten. Zu diesem Zweck sind bereits zahlreiche Flamm-  
schutzmittel und -verfahren vorgeschlagen worden. Bei der  
10 Flammfestausrüstung von hochmolekularen organischen Materia-  
lien mit Hilfe eines Flammschutzmittels muß dieses jedoch  
üblicherweise in Mengen von einigen Prozent bis zu 10 und  
mehr Prozent zugesetzt werden, wodurch die physikalischen  
oder chemischen Eigenschaften der hochmolekularen organischen  
15 Materialien mehr oder weniger beeinträchtigt werden. Bisher  
als brauchbar erachtete Flammschutzmittel enthalten als Ele-  
mente z.B. Halogene, Phosphor, Antimon und Stickstoff, wäh-  
rend andererseits aus einer Reihe von jüngeren Patenten her-  
vorgeht, daß bei Zusatz sehr geringer Mengen an Alkalimetall-  
oder Erdalkalimetallverbindungen zu aromatischen Polycarbo-  
20 naten diesen eine ausreichende und spezifische Flammwidrig-  
keit verliehen wird; vgl. US-PSen 3 775 367; 3 909 490;  
3 917 559; 3 919 167; 3 926 908; 3 931 100, 3 933 734;  
3 940 366; 3 948 851; 3 951 910, 3 953 396; 3 953 399;  
3 978 024; 4 001 175; 4 007 155; 4 028 297; 4 032 506;  
25 4 033 930; 4 039 509 und 4 064 101.

Die in diesen Patenten beschriebenen Flammschutzmittel haben  
jedoch zwei entscheidende Nachteile. Zum einen ist die Ver-  
träglichkeit der Flammschutzmittel mit den Substraten unbe-  
30 friedigend, so daß die flammfest gemachten Kunstharzmassen ge-  
wöhnlich trübe sind. Um diesen Mangel zu beheben, ist bereits  
vorgeschlagen worden, Flammschutzmittel auszuwählen, die den-  
selben Brechungsindex wie die Substrate haben, so daß trans-  
parente, wenn auch heterogene Kunstharzmassen erhalten werden;  
35 vgl. US-PSen 4 001 175, 4 007 155 und 4 039 509. Ein weiterer  
Nachteil besteht darin, daß die Flammschutzmittel thermisch

L

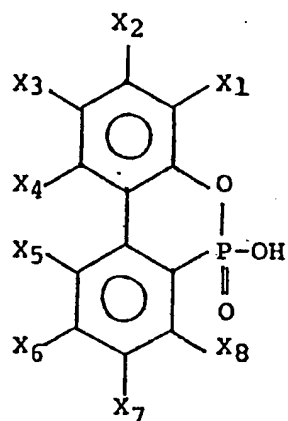
030040/0730

┐

1 instabil sind und sich bei den hohen Verarbeitungstemperaturen  
der Kunstharzmassen zersetzen, was zur Folge hat, daß die  
Molekulargewichte der Substrate durch die entstehenden Zer-  
setzungsprodukte verringert werden und ihre charakteristi-  
5 schen Eigenschaften, z.B. die Schlagfestigkeit, beeinträch-  
tigt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, Flammenschutzmittel bereit-  
zustellen, die bereits in äußerst geringen Mengen hochmole-  
10 kularen Materialien Flammwidrigkeit verleihen, gute Verträglichkeit mit dem Substrat aufweisen und auch hohe thermische  
Stabilität besitzen. Eine weitere Aufgabe besteht in der  
Schaffung von Kunstharzmassen, die gute Transparenz und hohe  
Flammwidrigkeit aufweisen, ohne daß die verschiedenen anderen  
15 charakteristischen Eigenschaften, z.B. die Schlagfestigkeit,  
beeinträchtigt werden.

Gegenstand der Erfindung sind Flammenschutzmittel, die Alkali-  
metallsalze und/oder Erdalkalimetallsalze von cyclischen  
20 Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel I

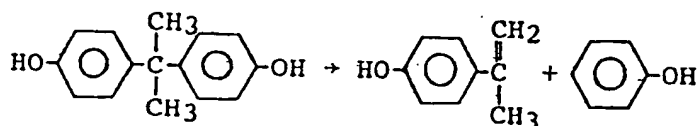


in der X<sub>1</sub> bis X<sub>8</sub> Wasserstoff, Halogen, Cyano, Acyl, Alkyl,  
35 Halogenalkyl, Aryl, Halogenaryl oder Aralkyl bedeuten, umfas-  
sen, sowie Flammschutzmittelmischungen der vorstehend ge-

1 nannten Flammenschutzmittel mit einer oder mehreren organischen  
Halogenverbindungen.

Wie bereits erwähnt, entfalten Alkalimetall- oder Erdalkali-  
5 metallverbindungen bei bestimmten hochmolekularen organischen  
Materialien bereits in äußerst geringer Menge eine flammhem-  
mende Wirkung. Diese Wirkung ist sehr spezifisch und  
läßt sich nur schwer verstehen. Verschiedene Ergebnisse von  
10 Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß den Alkalimetallen  
oder Erdalkalimetallen bei der Flammhemmung durch diese Metal-  
le offenbar eine grundlegendere Funktion zukommt. Im folgen-  
den werden daher einige dieser Ergebnisse zum besseren Ver-  
ständnis der Erfindung näher erläutert.

15 Es ist bekannt, daß basische Alkalimetall- oder Erdalkalime-  
tallverbindungen, z.B. die Oxide, Hydroxide, Carbonate, Sulfide,  
Alkoholate, Phenolate und Mercaptide dieser Metalle, auf  
Alkyliden-bisphenole beim Erhitzen eine katalytische Wirkung  
ausüben, die eine endotherme Zersetzungsreaktion nach folgen-  
20 der Gleichung verursacht:



25

Diese Zersetzungsreaktion gilt auch für organische hochmoleku-  
lare Verbindungen, die aus Alkyliden-bisphenolen bestehen,  
z.B. für aromatische Polycarbonate. Selbst in Gegenwart äußerst  
30 geringer Mengen der basischen Verbindungen ist beim Erhitzen  
eine die Zersetzungsreaktion begleitende, beträchtliche Ver-  
ringerung des Molekulargewichts zu beobachten. Andererseits ist  
im Falle von organischen hochmolekularen Verbindungen, die  
versuchsweise in einem Modellversuch erhalten wurden aus  
35 bifunktionellen Phenolen, die der vorstehend genannten endo-  
thermen Zersetzungsreaktion kaum unterliegen, z.B. 4,4'-Methylen-



1 bisphenol, 4,4'-Dioxydiphenyl, 4,4'-Dioxydiphenyläther oder  
4,4'-Dioxydiphenylsulfon, beim Erhitzen in Gegenwart einer ge-  
ringen Menge der basischen Verbindungen praktisch keine Ver-  
ringerung des Molekulargewichts zu beobachten. Ferner kommt  
5 es im Falle von aromatischen Polycarbonaten zu der erwähnten  
beträchtlichen Verringerung des Molekulargewichts, wenn man  
sie mit den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindungen ver-  
mischt und erhitzt, so daß es schwierig ist, Prüfkörper für  
den Flammwidrigkeitstest herzustellen. Vermischt man die bei-  
10 den Komponenten jedoch bei niedriger Temperatur in Gegenwart  
eines Lösungsmittels, wie Dioxan oder Methylenchlorid, und  
trocknet dann, so erhält man einen Prüfkörper, mit dem die  
Flammwidrigkeit bestimmt werden kann. Hierbei zeigt sich, daß  
jede Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung mit basi-  
15 schen Eigenschaften eine spezifische Flammhemmung ergibt.  
Andererseits zeigt keine der Alkalimetall- oder Erdalkalime-  
tallverbindungen eine spezifische Flammhemmung bei den vor-  
stehend genannten organischen hochmolekularen Verbindungen, die  
in einem Modellversuch aus bifunktionellen Phenolen hergestellt  
20 wurden, welche keine endotherme Zersetzungsreaktion hervor-  
rufen. Diese Tatsachen lassen vermuten, daß die spezifische  
Flammhemmung der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindun-  
gen mit der vorstehend genannten endothermen Zersetzungsreak-  
tion in Beziehung steht. Die in der Praxis eingesetzten Flamm-  
25 schutzmittel sind jedoch neutral und verursachen zumindest  
bei den zur Formgebung angewandten Temperaturen nur schwer die  
endotherme Zersetzungsreaktion. Um die oben genannte Beziehung  
zu erklären, muß daher angenommen werden, daß die neutralen  
Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindungen nicht in Ver-  
30 bindungen mit basischen Eigenschaften überführt werden, bis  
sie die bei der Verbrennung herrschenden hohen Temperaturen  
erreichen. Diese Annahme ist für die vorliegende Erfindung von  
großer Bedeutung. Ob die Umwandlung schwer oder leicht erfolgt,  
ist ein Faktor, der den Charakter des Flammenschutzmittels be-  
35 stimmt. Die Berechtigung dieser Annahme wird aus der folgenden  
Beschreibung verständlich.

030040/0730

BAD ORIGINAL

3010375

- 1 In den erfindungsgemäßen Flammenschutzmitteln der allgemeinen  
Formel (I) haben  $X_1$  bis  $X_8$  einen sehr großen Einfluß auf  
die Flammwidrigkeit und die Verträglichkeit mit dem Substrat.  
Bei  $X_1$  bis  $X_8$  erhöht die Anwesenheit von Elektronen-anziehen-  
5 den Gruppen, d.h. Halogen, Cyano, Acyl, Halogenalkyl, Aryl,  
oder Halogenaryl, die Flammwidrigkeit. Das Ausmaß der Flamm-  
widrigkeitszunahme richtet sich nach der Stärke der Elektronen-  
anziehung, der Anzahl und/oder der Stellung der Elektronen-  
anziehenden Substituenten. Im Falle von Halogen erhöht sich  
10 das Ausmaß der Flammhemmung in der Reihenfolge:  
Fluor, Chlor, Brom, und was die Stellung der Reste  $X_1$  bis  $X_8$   
angeht, tragen die in geradzahligen Stellungen stehenden  
Elektronen-anziehenden Gruppen mehr zur Flammhemmung bei, als  
die in ungeraden Stellungen stehenden Gruppen. Das Ausmaß  
15 der durch die Elektronen anziehenden Gruppen verliehenen  
Flammhemmung korreliert mit dem Ausmaß der Verringerung der  
Elektronendichte von  $P=O$  in der Formel (I). Die Tatsache, daß  
Sauerstoff umso leichter abspaltet, je niedriger die Elektro-  
nendichte des Sauerstoffs ist, was sich auch bei anderen  
20 Sauerstoffsäuren zeigt, erklärt sich daraus, daß die Bindung  
 $P=O$  (korrekt:  $P \rightarrow O$ ) auf einer Elektronenübertragung vom  
Phosphoratom zum Sauerstoffatom beruht. Außerdem ist offen-  
sichtlich, daß wenn die Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-  
salze der allgemeinen Formel (I) Sauerstoff verlieren, basi-  
25 sche Eigenschaften resultieren. Die vorstehend erwähnte An-  
nahme kann aus diesen Tatsachen abgeleitet werden. Die Sauer-  
stoffabgabe und/oder -aufnahme muß in der Kunstharzmasse in  
Form einer Oxidation und Reduktion erfolgen, jedoch ist nicht  
bekannt, was oxidiert wird. Die Temperatur, bei der diese  
30 Oxidation und Reduktion einsetzen, sowie die Leichtigkeit,  
mit der die Oxidation und Reduktion ablaufen, hängen von der  
Leichtigkeit ab, mit der Sauerstoff aus der  $P=O$ -Bindung ab-  
spaltet. Wenn der Sauerstoff sehr schwer abspaltet, kommt es  
selbst bei hohen Temperaturen während der Verbrennung zu  
35 keiner oder nur einer langsamen Oxidation und Reduktion, so  
daß keine spezifische Flammhemmung auftritt. Beispielsweise

030040/0730

3010375

ist bei einem Kaliumsalz der allgemeinen Formel (I), in der  $X_1$  und  $X_3$  tert.-Butylgruppen und  $X_2$ ,  $X_4$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  und  $X_8$  Wasserstoffatome bedeuten, die spezifische Flammhemmung relativ klein.

5

Spaltet andererseits der Sauerstoff zu leicht ab und erfolgen die Oxidation und Reduktion bereits bei niedrigeren Temperaturen während der Formgebung, so werden die Zersetzung des Substrats während der Formgebung gefördert und seine Schlagfestigkeit beeinträchtigt. So zeigt z.B. ein Kaliumsalz der allgemeinen Formel (I), in der  $X_1$  bis  $X_8$  Chloratome sind, eine außerordentlich hohe Flammhemmung. Ist dieses Salz jedoch in einem aromatischen Polycarbonat in einer Menge von 1 Gewichtsprozent oder mehr enthalten, so ist eine Abnahme der Schlagfestigkeit bei Formtemperaturen von 340°C oder darüber zu beobachten.

15

Die Substituenten  $X_1$  bis  $X_8$  haben außerdem einen großen Einfluß auf die Verträglichkeit der Substrate mit den Flammenschutzmitteln. Im Falle von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen der allgemeinen Formel (I), in der  $X_1$  bis  $X_8$  Wasserstoffatome sind, wird die schlechteste Verträglichkeit unter den erfindungsgemäßen Flammenschutzmitteln erzielt. Alle anderen Substituenten und insbesondere Alkyl-, Aryl- und Aralkylreste verbessern die Verträglichkeit. Unter Berücksichtigung dieser Effekte der Substituenten kann somit eine Idealstruktur innerhalb der allgemeinen Formel (I) ausgewählt werden.

20

25

30

Da die Nomenklatur der cyclischen Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (I) kompliziert ist, werden sie erfindungsgemäß unter Bezug auf den folgenden Phenanthrenring bezeichnet:

35

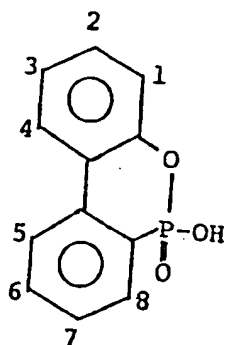
L

030040/0730

J

3010375

(9,10-Dihydro-9-hydroxy-9-phospha-  
10-oxaphenanthren-10-oxid)



10

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel  
zugsweise mindestens einer der Reste  $X_1$  bis  $X_8$  eine  
anziehende Gruppe, d.h. ein Halogenatom oder eine  
Acyl-, Halogenalkyl-, Halogenaryl- oder Alkylrest.  
sonders bevorzugt ist, daß mindestens einer der Reste  
 $X_8$  ein Halogenatom ist. Spezielle Beispiele für diese  
tuenten sind im folgenden genannt. Hierbei sind aus Vere-  
fachungsgründen nur die Substituenten in der 1- bis 8-Stel-  
lung angegeben; z.B. wird 9,10-Dihydro-1-chlor-3-brom-9-  
hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit "1-Chlor-3-bro-  
abgekürzt:  
3-Fluor, 6-Fluor, 2,6-Difluor, 1-Chlor, 3-Chlor, 6-Chlor,  
1,3-Dichlor, 1,3,6-Trichlor, 1,3,7-Trichlor, 1,3,5,7-Tetra-  
chlor, 2,4,6,8-Tetrachlor, 3-Brom, 6-Brom, 1,3-Dibrom, 2,6-Di-  
brom, 1,3,7-Tribrom, 3-Cyano, 6-Cyano, 1-Acetyl, 3-Acetyl,  
3-Benzoyl, 3-Trifluormethyl, 6-Trifluormethyl, 1-Phenyl,  
3-Phenyl, 1-Methyl-3-chlor, 1,3,7-Trimethyl-6-chlor,  
1-Methyl-3,7-dichlor, 1,3,7-Trimethyl-2,6-dichlor, 1,3,7-  
Trimethyl-6-brom, 1,3,7-Trimethyl-2,6-dibrom, 3-tert.-Butyl-1-  
chlor, 1-Phenyl-3-chlor, 1-Phenyl-6-chlor, 1-Chlor-3-phenyl,  
3-Phenyl-1-chlor, 1-(4'-Chlorphenyl)-3-chlor, 1-(4'-Chlor-  
phenyl)-3,6-dichlor, 1-(4'-Chlorphenyl)-3,7-dichlor, 1-Benzyl-  
3-chlor, 3-Benzyl-1-chlor, 1-Benzyl-3,6-dichlor, 1-Chlor-3-  
brom, 3-Brom-1-chlor, 1,7-Dichlor-3-brom, 1,3-Dibrom-7-chlor  
und 1,3-Dibrom-6-chlor.

L

030040/0730

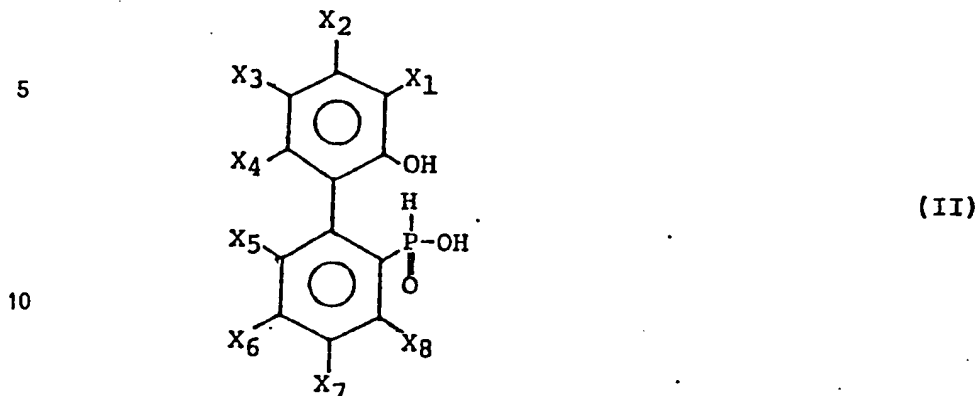
- 1 Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Substituenten be-  
schränkt, sondern es können auch andere Kombinationen von  
Substituenten angewandt werden. Alle diese cyclischen Phosphor-  
verbindungen bilden mit Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen  
5 Neutralsalze, die sämtlich als weiße Pulver vorliegen.

Unter Alkalimetallen werden Elemente der Gruppe Ia des Perio-  
densystems verstanden, von denen als Handelsprodukte Lithium,  
Natrium, Kalium und Rubidium zu nennen sind. Die Flammhemmung  
10 und die Verträglichkeit mit Substraten nimmt bei Flammschutz-  
mitteln, die diese Metalle enthalten, mit zunehmendem Atomge-  
wicht zu. Unter Erdalkalimetallen werden Elemente der Gruppe  
IIa des Periodensystems verstanden, z.B. Magnesium, Calcium,  
Strontium und Barium. Diese Metalle enthaltende Flammschutz-  
15 mittel zeichnen sich dadurch aus, daß obwohl ihre Flammhemmung  
und Verträglichkeit mit Substraten im allgemeinen schlechter  
ist als bei Alkalimetallen, mit Ausnahme von Lithium und be-  
zogen auf dieselben cyclischen Phosphorverbindungen, sie weni-  
ger wasserlöslich sind. Handelsübliche Alkalimetalle und Erd-  
20 alkalimetalle sind Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und  
Barium.

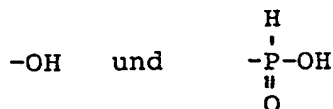
Die Erdalkalimetallsalze der allgemeinen Formel (I) umfassen  
solche, die mit den Substraten nur in äußerst geringen Mengen  
25 verträglich sind. Der Beitrag des Anteils der Salze, der sich  
in den Substraten nicht löst, zur Flammhemmung ist üblicher-  
weise klein. Verwendet man diese Salze jedoch in Kombination  
mit Alkalimetallsalzen der allgemeinen Formel (I), so ist eine  
Verbesserung ihrer Verträglichkeit zu beobachten. Bei ihrer  
30 Verwendung als Mischsalze werden daher gute Ergebnisse er-  
zielt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und ihre Alkali-  
metall- und Erdalkalimetallsalze sind neue Verbindungen, die  
35 nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden können.

1 Erhitzt man Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von Verbindungen der allgemeinen Formel II



15 in der  $X_1$  bis  $X_8$  die vorstehende Bedeutung haben, auf  $130^\circ\text{C}$  oder darüber, so bildet sich unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms ein Ring zwischen



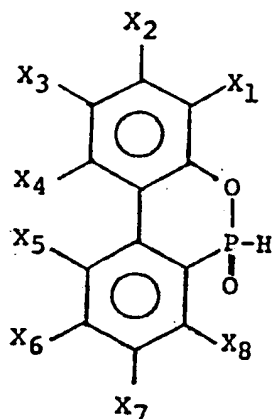
und es entsteht ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz der allgemeinen Formel (I). Die Reaktion verläuft glatt beim Auflösen oder Suspendieren der Metallsalze, die nach dem Verfahren der US-PS 3 702 878 hergestellt werden können, in einem Lösungsmittel mit relativ hohem Siedepunkt, z.B. Äthylenglykol, Äthylenglykolmonoäthyläther, Äthylenglykolmonobutyläther, Äthylenglykolmonophenyläther, Diäthylenglykol, Diäthylenglykolmonoäthyläther, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dichlorbenzol, Anisol oder Phenol. Die Reaktion ist eine monomolekulare Reaktion und verläuft quantitativ. Die Substituenten  $X_1$  bis  $X_8$  haben einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn einer der Reste  $X_1$  bis  $X_8$  eine Elektronen-anziehende Gruppe ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Beispielsweise erfordert eine Verbindung, bei der  $X_1$  und  $X_3$  Chloratome und die anderen Reste Wasserstoffatome bedeuten, eine um etwa  $30^\circ\text{C}$  höhere Temperatur

- 1 als eine Verbindung, bei der alle Reste  $X_1$  bis  $X_8$  Wasserstoff-  
atome sind, um dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit zu ergeben.  
Die Reaktionstemperatur beträgt  $130^{\circ}\text{C}$  oder mehr, vorzugsweise  
150 bis  $300^{\circ}\text{C}$ . Bei einer Temperatur von 180 bis  $250^{\circ}\text{C}$  ist  
5 die Reaktion gewöhnlich in 1 bis 8 Stunden vollständig. Diese  
monomolekulare Reaktion ist typisch für die vorstehend genann-  
ten Bildungsreaktionen von cyclischen Phosphorverbindungen  
und hat den Vorteil, daß sie in hoher Ausbeute ein Produkt von  
hoher Reinheit ergibt.

10

Alternativ können die Verbindungen der allgemeinen Formel (I)  
dadurch hergestellt werden, daß man Phosphorverbindungen der  
allgemeinen Formel III

15



(III)

20

25

in der  $X_1$  bis  $X_8$  die vorstehende Bedeutung haben, oxidiert  
(US-PS 3 702 878). Als Oxidationsmittel können Halogene,  
Wasserstoffperoxid und z.B. geringe Mengen von Kaliumjodid,  
Permanganaten oder Chromsäure verwendet werden.

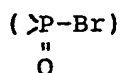
30

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder ihre Säureha-  
logenide können z.B. mit Halogenen oder Hypohalogeniten wei-  
ter halogeniert werden. Die Position der Halogensubstitution  
richtet sich nach der Halogenierungsmethode. Setzt man  
35 z.B. Brom mit einer cyclischen Phosphorverbindung der allge-  
meinen Formel (III), in der alle Reste  $X_1$  bis  $X_8$  Wasserstoff-

L

J

1 atome sind; in wasserfreiem Zustand um, so kommt es zu einer  
stürmischen Reaktion und es bildet sich zunächst ein Säure-  
bromid



5 der allgemeinen Formel (I). Setzt man ein weiteres Molekül  
Brom ein, so bildet sich ein Säurebromid der Formel (I), in  
der  $X_3$  ein Bromatom und die anderen Reste X Wasserstoffatome  
sind. Auf diese Weise erfolgt die Halogenierung hauptsächlich  
10 in den Stellungen mit ungeraden Zahlen. Suspendiert man  
andererseits eine cyclische Phosphorverbindung der Formel (I),  
in der  $X_1$ ,  $X_3$  und  $X_7$  Methylgruppen und die übrigen Reste mit  
Ausnahme von  $X_1$ ,  $X_3$  und  $X_7$  Wasserstoffatome bedeuten, in  
Wasser und versetzt die erhaltene Suspension bei einer Tem-  
15 peratur von 40°C oder darunter solange mit Natriumhypochlorit,  
bis die Reaktionslösung gerade neutral reagiert, so scheidet  
sich das Natriumsalz einer cyclischen Phosphorverbindung, in  
der  $X_6$  ein Chloratom ist, in kristalliner Form ab. Nach diesem  
Verfahren erfolgt somit die Halogenierung selbst in den Stel-  
20 lungen mit gerader Zahl.

Die Alkalimetallsalze der cyclischen Phosphorverbindungen  
werden dadurch erhalten, daß man die Verbindungen der allge-  
meinen Formel (I) mit einem Alkalimetallhydroxid oder Al-  
25 kalimetallcarbonat neutralisiert. Was die Erdalkalimetallsal-  
ze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) angeht, stellt  
man sie aufgrund der geringen Löslichkeit der Erdalkalime-  
tallsalze vorzugsweise durch doppelte Umsetzung zwischen  
einem wasserlöslichen Erdalkalimetallsalz und einem Alkali-  
30 metallsalz der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) her.  
Bei den Alkalimetallsalzen der Verbindungen der allgemeinen  
Formel (I) ist es unerwünscht, daß sie sich in kristalliner  
Form aus Wasser abscheiden, da die Kristalle Kristallwasser  
enthalten. Außerdem besteht bei der Abscheidung von Kristal-  
35 len aus Wasser die Möglichkeit, daß das Material eine Spur  
von überschüssigen basischen Alkalimetallverbindungen ent-



1 hält, so daß bei der Verwendung als Flammenschutzmittel die Zer-  
setzung der Substrate gefördert werden (siehe das Vergleichs-  
beispiel 1). Die Alkalimetallsalze der Verbindungen der allge-  
meinen Formel (I) werden vorzugsweise durch Umkristallisie-  
5 ren aus organischen Lösungsmitteln gereinigt. In den Flamm-  
schutzmitteln enthaltene Verunreinigungen haben einen großen  
Einfluß auf die Flammhemmung, selbst wenn sie nur in Spuren vor-  
handen sind, und es besteht die Gefahr einer fehlerhaften Ver-  
suchsauswertung.

10

Es wird vermutet, daß Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle  
bei der Verbrennung in flüssiger oder fester Phase eine flamm-  
hemmende Rolle spielen. Andererseits wird von Halogenen, die  
ein wesentlicher Bestandteil von Flammenschutzmitteln sind, be-  
15 hauptet, daß sie in der Gasphase (Flamme) ein Verlöschen des  
Feuers bewirken. Unter den Halogenen werden gewöhnlich Chlor  
und Brom als Bestandteile von Flammenschutzmitteln verwendet.

Versetzt man die Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze  
20 mit geringen Mengen anderer organischer Halogenverbindungen,  
so ist eine Zunahme der Flammhemmung zu beobachten und die  
Zusatzmenge der Flammenschutzmittelkombination kann verringert  
werden, so daß deren schädlicher Einfluß auf die charakteris-  
tischen Eigenschaften der Substrate minimal gehalten wird.

25

Erfindungsgemäß verwendbare organische Halogenverbindungen  
sind z.B. Hexachlorbenzol, Hexabrombenzol, Pentabromtoluol,  
Pentabromchlorcyclohexan, Decabromdiphenyl, Hexabromdiphenyl-  
äther, Decabromdiphenyläther, Perchlorpentacyclododecan,  
30 Tetrabrombisphenol A, Polykondensate von Tetrabrombisphenol A  
mit Kohlensäure, 3,3', 5,5'-Tetrabrom-4,4'-dioxydiphenylsul-  
fon, Tetrabromphthalsäureester, Hexachlorendomethylentetra-  
hydrophthalsäureester, Tris-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat,  
Chlorparaffine, Tris-(dichlorpropyl)-phosphat, Tris-(2-chlor-  
35 äthyl)-phosphat, 9,10-Dihydro-1,3-dibrom-9-methyl-9-phospha-  
10-oxaphenanthren-9-oxid, Dibromphenylglycidyläther, Tribrom-

- glycidyläther und Tribromanilin. Die Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können mit den organischen Halogenverbindungen in beliebigen Verhältnissen gemischt werden, um sie als Flammenschutzmittelgemische einzusetzen. Vorzugsweise vermischt man jedoch 30 bis 3 000 Gewichtsteile der organischen Halogenverbindungen mit 100 Gewichtsteilen der Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).
- Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel und Flammenschutzmittelmischungen sind besonders wirksam bei organischen hochmolekularen Verbindungen, die aus Alkyliden-bisphenolen als Ausgangsmaterialien hergestellt worden sind. Derartigen organische hochmolekulare Verbindungen sind z.B. aromatische Polycarbonate und Kunstharze, die Polykondensate oder Copolykondensate von aromatischen Dihydroxylverbindungen, einschließlich Alkyliden-bisphenolen, mit aromatischen Dicarbonsäuren umfassen. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel und Flammenschutzmittelmischungen in einer Menge von 0,02 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile der Substrate, die diese Kunstharze umfassen, erhält man Kunstharzmassen mit ausgezeichneter Flammwidrigkeit.
- Die flammhemmenden Eigenschaften von Formmassen, wie aromatischen Polycarbonaten und Polykondensaten oder Copolykondensaten von aromatischen Dihydroxylverbindungen mit aromatischen Dicarbonsäuren, werden üblicherweise nach dem Standard von Underwriter's Laboratories Inc., Subject 94, bewertet (im folgenden: UL-94). Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel ergeben selbst bei Anwendung des strengsten Bewertungsstandards nach dieser Norm flammwidrige Eigenschaften, ohne daß die charakteristischen Eigenschaften der Substrate beeinträchtigt werden.
- Die Beispiele erläutern die Erfindung.

3010375

1                    B e i s p i e l    1

Ein mit Tropftrichter, Wasserabscheider, Rührer und Rückfluß-  
kühler mit Thermometer ausgerüsteter 2 Liter-Vierhalskolben  
wird mit 570 g (2 Mol) 9,10-Dihydro-1,3-dichlor-9-phospha-10-  
5 oxaphenanthren-9-oxid (entsprechend der allgemeinen Formel  
(III)) und 900 g Äthylenglykol beschickt, worauf man 40prozentige  
wäßrige Natronlauge unter Rühren aus dem Tropftrichter zu-  
tropft, bis ein Bromthymolblau-Indikatorstreifen einen fast  
neutralen pH anzeigt. Hierbei hat sich ein Natriumsalz einer  
10 Verbindung der allgemeinen Formel (II) gebildet. Beim Erhitzen  
des Kolbens siedet der Inhalt unter Dampfentwicklung. Sobald  
der Dampf abgetrennt ist, erhöht sich die Temperatur im Kol-  
beninnern. Sobald die Temperatur 170°C erreicht, beginnt eine  
Wasserstoffentwicklung. Wenn man die Temperatur weiter auf  
15 einen Endwert von etwa 208°C erhöht, hört die Wasserstoffent-  
wicklung in etwa 8 Stunden auf. Dies wird als Endpunkt der  
Reaktion betrachtet. Man gießt das Reaktionsgemisch in 4 Li-  
ter Wasser und gibt allmählich 260 ml 10 N-Salzsäure zu, um  
das erhaltene Produkt als freie Säure auszufällen, die man an-  
20 schließend auf Raumtemperatur abkühlt, filtriert und trocknet.  
Hierbei erhält man etwa 600 g Kristalle, die bei der Umkri-  
stallisation aus Äthanol ein weißes kristallines Pulver mit  
einem Phosphorgehalt von 10,25 % (theoretischer Wert: 10,29 %),  
einer Säurezahl von 186 (theoretischer Wert: 186,4) und einem  
25 Schmelzpunkt von >260°C ergeben (das Pulver schmilzt selbst  
beim Erhitzen auf bis zu 260°C nicht). Durch das Flüssigkeits-  
chromatogramm wird bestätigt, daß das Pulver aus einer einzigen  
Substanz besteht. Diese ist 9,10-Dihydro-1,3-dichlor-9-  
hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid; d.h. eine Verbin-  
30 dung der Formel (I), in der X<sub>1</sub> und X<sub>3</sub> Chloratome und X<sub>2</sub>,  
X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, X<sub>7</sub> und X<sub>8</sub> Wasserstoffatome sind. Diese Verbindung  
wird im folgenden als CA-Cl<sub>1,3</sub> bezeichnet.

B e i s p i e l    1-1

35 Etwa 20 g CA-Cl<sub>1,3</sub> aus Beispiel 1 werden in 100 ml Wasser suspen-  
diert, die in einem 300 ml-Becherglas enthalten sind. Die er-

L                    030040/0730                    J

1 haltene Suspension wird dann unter langsamem Rühren auf einem  
Wasserbad mit einer 5prozentigen wäßrigen Lösung von Lithium-  
hydroxid versetzt und hierauf gelöst. Die erhaltene Lösung  
wird neutralisiert, heiß filtriert, um Verunreinigungen ab-  
5 zutrennen, und soweit eingeeengt, daß sich beim leichten Abküh-  
len Kristalle abscheiden. Die erhaltene Flüssigkeit wird lang-  
sam auf 10°C abgekühlt, worauf man die erhaltenen weißen  
Kristalle mit einem Glasfilter abfiltriert und bei 120°C trock-  
net. Hierbei erhält man 17 g eines kristallinen Pulvers, das  
10 das Lithiumsalz von CA-Cl<sub>3</sub> darstellt (im folgenden:  
CA-Cl<sub>3</sub>-Li).

#### B e i s p i e l 1-2

Etwa 20 g CA-Cl<sub>3</sub> aus Beispiel 1 werden in 50 ml Wasser suspen-  
15 diert, die in einem 500 ml-Kolben enthalten sind. Die erhalte-  
ne Suspension wird unter langsamem Schütteln mit 30prozentiger  
wäßriger Natronlauge versetzt, um sie zu lösen und zu neutra-  
lisieren, worauf man 300 ml n-Butanol zugibt. Der Kolben wird  
dann mit einem Rückflußkühler mit angeschlossenen Wasserab-  
20 scheider versehen und erhitzt, um das Wasser als Azeotrop ab-  
zutrennen. Nach beendetem Abdestillieren des Wassers filtriert  
man die erhaltene Lösung heiß und kühlt sie auf 10°C ab, wobei  
sich weiße Kristalle abscheiden, die auf einem Glasfilter ab-  
filtriert und getrocknet werden. Hierbei erhält man etwa 19 g  
25 eines kristallinen Pulvers, das das Natriumsalz von CA-Cl<sub>3</sub>  
darstellt (im folgenden CA-Cl<sub>3</sub>-Na).

#### B e i s p i e l 1-3

Etwa 20 g CA-Cl<sub>3</sub> werden in 20 ml Wasser suspendiert, die in  
30 einem 300 ml-Kolben enthalten sind. Die erhaltene Suspension  
wird unter leichtem Schütteln des Kolbens mit 40prozentiger  
wäßriger Kalilauge versetzt, um sie zu lösen und zu neutrali-  
sieren, worauf man 150 ml n-Butanol zugibt. Der Kolben wird dann  
mit einem Rückflußkühler mit angeschlossenen Wasserabscheider  
35 versehen und erhitzt, um das Wasser als Azeotrop abzutrennen.  
Nach beendetem Adestillieren des Wassers filtriert man die er-

1 haltene Lösung heiß und kühlt dann auf 10°C ab, wobei sich  
Kristalle abscheiden, die mit einem Glasfilter abfiltriert und  
getrocknet werden. Hierbei erhält man etwa 20 g eines kristal-  
linen Pulvers, das das Kaliumsalz von CA-Cl<sub>3</sub> darstellt (im  
5 folgenden: CA-Cl<sub>3</sub>-K).

B e i s p i e l 1-4

Etwa 20 g C -Cl<sub>3</sub> werden gemäß Beispiel 1-3 mit Rubidiumcarbo-  
nat neutralisiert, wobei etwa 21 g des Rubidiums Salzes von  
10 CA-Cl<sub>3</sub> erhalten werden (im folgenden CA-Cl<sub>3</sub>-Rb).

B e i s p i e l 1-5

Etwa 20 g hochreines CA-Cl<sub>3</sub>-Na, das nach dem Verfahren von  
Beispiel 1-2 erhalten worden ist, werden in 70 ml Wasser ge-  
15 löst, worauf man die erhaltene Lösung auf 70°C erhitzt und  
unter Rühren mit einer 20prozentigen wäßrigen Lösung von Mag-  
nesiumsulfat versetzt. Nach etwa 20minütigem Rühren bei dieser  
Temperatur kühlt man die Flüssigkeit ab, wobei sich ein Nie-  
derschlag bildet, der abfiltriert, gewaschen und bei Raumtem-  
20 peratur getrocknet wird. Hierbei erhält man 18 g eines kristal-  
linen Pulvers, das das Magnesiumsalz von CA-Cl<sub>3</sub> darstellt  
(im folgenden CA-Cl<sub>3</sub>-Mg) .

B e i s p i e l 1-6

25 Etwa 20 g CA-Cl<sub>3</sub>-Na werden in 100 ml Wasser gelöst, worauf  
man die erhaltene Lösung gemäß Beispiel 1-5 mit Calciumchlo-  
rid behandelt. Hierbei erhält man etwa 19 g des Calciumsalzes  
von CA-Cl<sub>3</sub> (im folgenden CA-Cl<sub>3</sub>-Ca) .

B e i s p i e l 1-7

30 Etwa 20 g CA-Cl<sub>3</sub>-Na werden in 150 ml Wasser gelöst, worauf  
man die erhaltene Lösung gemäß Beispiel 1-5 mit Strontiumchlo-  
rid behandelt. Hierbei erhält man etwa 20 g des Strontiumsal-  
zes von CA-Cl<sub>3</sub> (im folgenden CA-Cl<sub>3</sub>-Sr) .  
35

## B e i s p i e l 1-8

Etwa 20 g CA-Cl<sub>3</sub>-Na werden in 150 ml Wasser gelöst, worauf man die erhaltene Lösung gemäß Beispiel 1-5 mit Bariumchlorid behandelt. Hierbei erhält man etwa 20 g des Bariumsalzes von CA-Cl<sub>3</sub> (im folgenden: CA-Cl<sub>3</sub>-Ba).

## B e i s p i e l 2

Der Vierhalskolben von Beispiel 1 wird mit 374 g (1 Mol) 9,10-Dihydro-1,3-dibrom-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid und 1 000 g Äthylenglykol beschickt, worauf man unter Rühren aus dem Tropftrichter eine 20prozentige wäßrige Natronlauge zutropft, bis der Inhalt mit einem Bromthymolblau (BTB)-Indikatorstreifen neutral reagiert. Hierbei entsteht das Natriumsalz einer Verbindung der allgemeinen Formel II, in der X<sub>1</sub> und X<sub>3</sub> Bromatome und X<sub>2</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, X<sub>7</sub> und X<sub>8</sub> Wasserstoffatome sind. Beim Erhitzen des Kolbens und Erhöhen der Temperatur des Inhalts destilliert zunächst Wasser ab. Nachdem das Wasser abgetrennt ist, erhöht man die Temperatur des Inhalts auf mehr als 190°C. Hierbei entweicht Wasserstoff am oberen Ende des Rückflußkühlers. Nach etwa 2 bis 3 Stunden ist die Wasserstoffentwicklung beendet und dies wird als Endpunkt der Reaktion betrachtet. Das Reaktionsgemisch wird in vier Liter Wasser gegossen, allmählich mit 130 ml einer etwa 10 N Salzsäure versetzt, um das Produkt in die Säureform zu überführen und anschließend gründlich gerührt. Durch Abkühlen der erhaltenen Flüssigkeit auf 10°C, Abfiltrieren und Trocknen erhält man etwa 370 g Kristalle, die durch Umkristallisieren aus Äthylenglykolmonomethyläther gereinigt werden. Hierbei erhält man etwa 320 g eines weißen kristallinen Pulvers mit einem Phosphorgehalt von 8,0 % (theoretischer Wert: 7,92 %), einer Säurezahl von 144 (theoretischer Wert: 143,9) und einem Schmelzpunkt von > 260°C. Das Flüssigkeitschromatogramm bestätigt, daß das Pulver eine einzige Substanz ist, nämlich 9,10-Dihydro-1,3-dibrom-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid; d.h. eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), in der X<sub>1</sub> und X<sub>3</sub> Bromatome und X<sub>2</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, X<sub>7</sub> und X<sub>8</sub> Wasser-

1 stoffatome sind (im folgenden: CA-B1, 3).

B e i s p i e l 2-1

CA-B1,3 wird nach dem Verfahren der Beispiele 1-1 bis 1-8  
5 zu den folgenden Salzen umgesetzt:

Lithiumsalz (CA-B1,3-Li), Natriumsalz (CA-B1,3-Na),  
Kaliumsalz (CA-B1,3-K), Rubidiumsalz (CA-B1,3-Rb),  
Calciumsalz (CA-B1,3-Ca), Magnesiumsalz (CA-B1,3-Mg),  
Strontiumsalz (CA-B1,3-Sr) und Bariumsalz (CA-B1,3-Ba).

B e i s p i e l 3

Der Vierhalskolben von Beispiel 1 wird mit 516 g (2 Mol)  
9,10-Dihydro-3-acetyl-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxi-  
und 800 g Diäthylenglykol beschickt, worauf man unter Rühren  
15 über den Tropftrichter 30prozentige wäßrige Natronlauge zu-  
tropft, bis der Inhalt nach dem BTB-Indikatorstreifen gerade  
neutral ist. Hierbei hat sich ein Natriumsalz einer Verbin-  
dung der allgemeinen Formel (II), in der  $X_3$  eine Acetylgruppe  
und  $X_1$  bis  $X_8$  mit Ausnahme von  $X_3$  Wasserstoffatome bedeuten,  
20 gebildet. Der Kolben wird erhitzt und die Temperatur des In-  
halts erhöht, wobei zunächst Wasser abdestilliert wird.  
Erhöht man die Temperatur des Inhalts auf mehr als 250°C, so  
entweicht Wasserstoff am oberen Endes des Rückflußkühlers.  
Nach etwa 8 Stunden ist die Wasserstoffentwicklung beendet  
25 und dies wird als Endpunkt der Reaktion betrachtet. Das Reak-  
tionsgemisch wird in 4 Liter Wasser gegossen und allmählich  
mit 260 ml einer 10 N Salzsäure versetzt, um das Produkt als  
Säure freizusetzen. Nach gründlichem Rühren kühlt man das er-  
haltene Material auf 10°C ab, filtriert und trocknet, wobei  
30 etwa 500 g Kristalle erhalten werden, die man durch Umkristal-  
lisieren aus Äthanol reinigt. Hierbei entstehen etwa 420 g  
eines weißen kristallinen Pulvers mit einem Phosphorgehalt  
von 11,3 % (theoretischer Wert: 11,3 %), einer Säurezahl von  
205 (theoretischer wert : 204,6) und einem Schmelzpunkt von  
35 > 240°C. Die Flüssigkeitschromatographie bestätigt, daß  
das Pulver aus einer einzigen Substanz besteht, nämlich

- 1 9,10-Dihydro-3-acetyl-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-  
9-oxid; d.h. einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), in  
der  $X_3$  eine Acetylgruppe und  $X_1$  bis  $X_8$  mit Ausnahme von  $X_3$   
Wasserstoffatome bedeuten (im folgenden: CA-Ac3).

5

B e i s p i e l 3-1

- Ca-Ac3 wird nach dem Verfahren der Beispiele 1-1 bis 1-8 in  
die folgenden Salze überführt: Lithiumsalz (CA-Ac3-Li),  
Natriumsalz (CA-Ac3-Na), Kaliumsalz (CA-Ac3-K), Rubidiumsalz  
10 (CA-Ac3-Rb), Magnesiumsalz (CA-Ac3-Mg), Calciumsalz (CA-Ac-Ca),  
Strontiumsalz (CA-Ac3-Sr) und Bariumsalz (CA-Ac3-Ba).

B e i s p i e l 4

- 501 g 9,10-Dihydro-1-chlor-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-  
15 oxid werden gemäß Beispiel 1 umgesetzt, wobei etwa 420 g  
eines weißen Pulvers erhalten werden, das aus 9,10-Dihydro-1-  
chlor-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit einem  
Phosphorgehalt von 11,5 % (theoretischer Wert: 11,6 %), einer  
Säurezahl von 210 (theoretischer Wert: 210,4) und einem  
20 Schmelzpunkt  $> 240^\circ\text{C}$  besteht (im folgenden CA-Cl).

B e i s p i e l 4-1

- Etwa 20 g CA-Cl werden in 50 ml Wasser suspendiert, die in  
einem 300 ml-Kolben enthalten sind. Unter Schütteln des Kol-  
25 bens gibt man eine 40prozentige wäßrige Kali-lauge zu, um die  
Suspension zu lösen und zu neutralisieren und versetzt an-  
schließend mit 120 ml n-Butanol. Der Kolben wird dann mit  
einem Rückflußkühler mit angeschlossenen Wasserabscheider ver-  
sehen und erhitzt, um das Wasser als Azeotrop abzutrennen.  
30 Nach beendetem Abdestillieren des Wassers filtriert man die  
Lösung heiß und kühlt allmählich auf  $10^\circ\text{C}$  ab. Die abgeschie-  
denen Kristalle werden mit einem Glasfilter abfiltriert und  
getrocknet. Hierbei erhält man etwa 20 g eines kristallinen  
Pulvers, das das Kaliumsalz von CA-Cl darstellt (im folgenden:  
35 CA-Cl-K).



1                    B e i s p i e l     5

501 g 9,10-Dihydro-3-chlor-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid wird gemäß Beispiel 1 umgesetzt, wobei etwa 450 g eines weißen Pulvers erhalten werden, das aus 9,10-Dihydro-3-chlor-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit einem Phosphorgehalt von 11,9 % (theoretischer Wert: 11,6 %), einer Säurezahl von 211 (theoretischer Wert: 210,4) und einem Schmelzpunkt > 240°C besteht (im folgenden CA-C3).

10                    B e i s p i e l     5-1

Etwa 20 g CA-C3 werden gemäß Beispiel 4-1 umgesetzt, wobei etwa 20 g des Kaliumsalzes von CA-C3 als weiße Kristalle erhalten werden (im folgenden CA-C3-K).

15                    B e i s p i e l     6

Ein mit Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer ausgerüsteter 2 Liter-Vierhalskolben wird mit 300 ml Wasser beschickt, worauf man 232 g 9,10-Dihydro-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit einem Schmelzpunkt von 205°C, einem Phosphorgehalt von 13,4 % (theoretischer Wert: 13,34 %) und einer Säurezahl von 242 (theoretischer Wert: 241,7) darin suspendiert. Zu der erhaltenen Suspension wird allmählich unter Rühren bei Raumtemperatur eine wäßrige Natriumhypochloritlösung mit einem verfügbaren Chlorgehalt von etwa 7 % getropft. Da es mit fortschreitender Reaktion zu einer Wärmeentwicklung kommt, wird gekühlt, um die Temperatur des Inhalts bei nicht mehr als 30°C zu halten. Die wäßrige Natriumhypochloritlösung wird solange zugegeben, bis der Inhalt gerade neutral ist. Obwohl sich aus dem Reaktionsgemisch bereits Kristalle abscheiden, kühlt man weiter auf 0°C, filtriert dann ab und trocknet die abgeschiedenen Kristalle. Hierbei erhält man etwa 190 g eines weißen Pulvers, das in 1 500 ml Wasser gelöst wird. Aus der erhaltenen Lösung wird mit etwa 10 N Salzsäure die Säure abgeschieden, worauf man abfiltriert, trocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Hierbei erhält man etwa 140 g einer Einzelsubstanz mit einem

- 1 Phosphorgehalt von 11,9 % (theoretischer Wert: 11,6 %),  
einer Säurezahl von 210 (theoretischer Wert: 210,4) und  
einem Schmelzpunkt  $> 240^{\circ}\text{C}$ . Diese Verbindung enthält ein  
Chloratom und das Flüssigkeitschromatogramm sowie das IR-  
5 Spektrum bestätigen, daß es sich um dieselbe Verbindung wie  
CA-C3 handelt, nämlich 9,10-Dihydro-3-chlor-9-hydroxy-9-phospha-  
10-oxaphenanthren-9-oxid.

#### Beispiel 7

- 10 268 g 9,10-Dihydro-1,3,7-trimethyl-9-hydroxy-9-phospha-10-  
oxaphenanthren-9-oxid werden gemäß Beispiel 6 bei  $60^{\circ}\text{C}$  mit  
einer wäßrigen Natriumhypobromitlösung behandelt. Hierbei  
erhält man etwa 250 g 9,10-Dihydro-1,3,7-trimethyl-6-brom-  
9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit einem  
15 Phosphorgehalt von etwa 8,7 % (theoretischer Wert: 8,77 %),  
einer Säurezahl von 160 (theoretischer Wert: 158,9) und  
einem Schmelzpunkt  $> 260^{\circ}\text{C}$  (im folgenden: CA-M1,3,7-B6).

#### Beispiel 7-1

- 20 Etwa 20 g CA-M1,3,7-B6 werden gemäß Beispiel 4-1 umgesetzt,  
wobei etwa 20 g des Kaliumsalzes von CA-M1,3,7-B6 als weiße  
Kristalle erhalten werden (im folgenden CA-M1, 3,7-B6-K).

#### Beispiel 8

- 25 353 g CA-M1,3,7-B6 werden gemäß Beispiel 6 bei  $80^{\circ}\text{C}$  mit  
einer wäßrigen Natriumhypobromitlösung umgesetzt. Hierbei  
erhält man etwa 320 g 9,10-Dihydro-1,3,7-trimethyl-2,6-di-  
brom-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit einem  
Phosphorgehalt von 7,2 % (theoretischer Wert: 7,17 %), einer  
30 Säurezahl von 131 (theoretischer Wert: 129,9) und einem  
Schmelzpunkt  $> 240^{\circ}\text{C}$  (im folgenden: CA-M1,3,7-B2,6).

#### Beispiel 8-1

- CA-M1,3,7-B2,6 wird nach dem Verfahren der Beispiele 1-1 bis  
35 1-8 zu den folgenden Salzen umgesetzt: Lithiumsalz  
(CA-M1,3,7-B2,6-Li), Natriumsalz (CA-M1,3,7-B2,6-Na), Kalium-

1   salz (CA-M1, 3,7-B2,6-K), Magnesiumsalz (CA-M1,3,7-B2,6-Mg),  
Calciumsalz (CA-M1,3,7-B2,6-Ca), Strontiumsalz (CA-M1,3,7-B2,6-Sr) und Bariumsalz (CA-M1,3,7-B2,6-Ba).

B e i s p i e l   9

5   Ein mit Thermometer, Rückflußkühler und Rührer ausgerüsteter  
200 ml-Dreihalskolben wird mit 50 g des Kaliumsalzes von  
9,10-Dihydro-6-brom-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-  
oxid (CA-B6-K), 30 g Kaliumfluorid und 100 g Diäthylenglykol  
10   beschickt, worauf man den Kolbeninhalt unter Rühren bis zum  
leichten Sieden erhitzt. Durch die allmähliche Entwicklung  
von Dioxan und Wasser wird die Temperatur des Inhalts ver-  
ringert. Solange sie daher entnommen werden, wird die anfäng-  
liche Siedetemperatur beibehalten, und die Reaktion wird  
15   8 Stunden durchgeführt. Hierauf kühlt man das Reaktionsge-  
misch auf Raumtemperatur ab, wobei sich überschüssiges Kalium-  
fluorid und das bei der Reaktion entstandene Kaliumbromid  
abscheiden und abfiltriert werden. Das erhaltene Filtrat wird  
mit 100 ml Wasser und anschließend mit 30 ml 10 N Salzsäure  
20   versetzt, um die Säure abzuscheiden, die dann abfiltriert,  
getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert wird. Hierbei  
erhält man etwa 20 g 9,10-Dihydro-6-fluor-9-hydroxy-9-  
phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit einem Phosphorgehalt  
von 12,3 % (theoretischer Wert: 12,4 %), einer Säurezahl von  
25   224 (theoretischer Wert: 224,3) und einem Schmelzpunkt  
> 240°C (im folgenden CA-F6).

B e i s p i e l   9-1

Etwa 20 g CA-F6 werden gemäß Beispiel 4-1 zu etwa 21 g des  
30   Kaliumsalzes von CA-F6 in Form weißer Kristalle umgesetzt  
(im folgenden: CA-F6-K).

B e i s p i e l   10

Der Dreihalskolben von Beispiel 9 wird mit 50 g CA-B6-K, 30 g  
35   Kaliumcyanid und 100 g Diäthylenglykol beschickt, worauf man  
den Kolbeninhalt unter Rühren zum leichten Sieden erhitzt.

1 Durch Entwicklung von Dioxan und Wasser wird der Siedepunkt  
verringert. Solange diese daher entnommen werden, wird die  
anfängliche Siedetemperatur beibehalten und die Reaktion wird  
5 5 Stunden durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit  
15 150 ml Wasser und anschließend mit 10 N Salzsäure versetzt,  
bis sich keine Kristalle mehr abscheiden. Da sich während  
der Zugabe von Salzsäure giftiger Cyanwasserstoff entwickelt,  
ist besondere Vorsicht angebracht. Die abgeschiedenen Kristalle  
werden abfiltriert, getrocknet und aus Äthanol umkristal-  
10 lisiert, wobei etwa 26 g 9,10-Dihydro-6-cyano-9-hydroxy-9-  
phospha-10-oxa-phenanthren-9-oxid mit einem Phosphorgehalt  
von 12 % (theoretischer Wert: 12,04 %), einer Säurezahl von  
220 (theoretischer Wert: 218,2) und einem Schmelzpunkt > 240°C  
erhalten werden (im folgenden: CA-CN6).

15

#### B e i s p i e l 10-1

Etwa 20 g CA-CN6 werden gemäß Beispiel 4-1 zu etwa 20 g des  
Kaliumsalzes von CA-CN6 in Form von weißen Kristallen umge-  
setzt (im folgenden: CA-CN6-K).

20

#### B e i s p i e l 11

Etwa 30 g CA-CN6 werden mit Bortrifluorid zu etwa 20 g  
9,10-Dihydro-6-trifluormethyl-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphen-  
anthren-9-oxid mit einem Phosphorgehalt von 10,1 % (theore-  
25 tischer Wert: 10,3 %), einer Säurezahl von 188 (theoretischer  
Wert: 186,9) und einem Schmelzpunkt > 240°C umgesetzt (im  
folgenden CA-TFM6).

#### B e i s p i e l 11-1

30 Etwa 20 g CA-TMF6 werden gemäß Beispiel 4-1 zu etwa 20 g des  
Kaliumsalzes von CA-TMF6 in Form von weißen Kristallen umge-  
setzt (CA-TFM6-K).

#### B e i s p i e l 12

35 384 g 9,10-Dihydro-1,3,7-trichlor-9-phospha-10-oxaphenanthren-  
9-oxid werden gemäß Beispiel 3 zu 320 g 9,10-Dihydro-1,3,7-

- 1 trichlor-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit einem  
Phosphorgehalt von 9,1 % (theoretischer Wert: 9,23 %), einer  
Säurezahl von 168,7 (theoretischer Wert: 167,22) und einem  
Schmelzpunkt  $> 260^{\circ}\text{C}$  umgesetzt (im folgenden CA-Cl,3,7).

5

B e i s p i e l 12-1

- CA-Cl,37 wird nach den Verfahren der Beispiele 1-1 bis 1-8 zu  
den folgenden Salzen umgesetzt: Lithiumsalz (CA-Cl,3,7-Li),  
Natriumsalz (CA-Cl,3,7-Na), Kaliumsalz (CA-Cl,3,7-K),  
10 Rubidiumsalm (CA-Cl,3,7-Rb), Magnesiumsalz (CA-Cl,3,7-Mg),  
Calciumsalz (CA-Cl,3,7-Ca), Strontiumsalz (CA-Cl,3,7-Sr)  
und Bariumsalz (CA-Cl,3,7-Ba).

B e i s p i e l 13

- 15 288 g 9,10-Dihydro-3-tert.butyl-9-hydroxy-9-phospha-10-oxa-  
phenanthren-9-oxid werden gemäß Beispiel 6 zu 280 g  
9,10-Dihydro-3-tert.-butyl-1-chlor-9-hydroxy-9-phospha-10-oxa-  
phenanthren-9-oxid mit einem Phosphorgehalt von 9,5 %  
(theoretischer Wert: 9,60 %), einer Säurezahl von 174 (theo-  
20 retischer Wert 1 73,8) und einem Schmelzpunkt  $> 240^{\circ}\text{C}$  umge-  
setzt (im folgenden CA-Bu3-Cl).

B e i s p i e l 13-1

- Etwa 20 g CA-Bu3-Cl werden gemäß Beispiel 4-1 zu etwa 20 g  
25 des Kaliumsalzes von CA-Bu3-Cl in Form von weißen Kristallen  
umgesetzt (im folgenden: CA-Bu3-Cl-K).

B e i s p i e l 14

- 30 495,5 g 9,10-Dihydro-1-(4'-chlorphenyl)-3,7-dichlor-9-phospha-  
10-oxaphenanthren-9-oxid werden gemäß Beispiel 3 zu 460 g  
9,10-Dihydro-1-(4'-chlorphenyl)-3,7-dichlor-9-hydroxy-9-  
phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit einem Phosphorgehalt von  
7,7 % (theoretischer Wert: 7,53 %), einer Säurezahl von 140  
(theoretischer Wert: 136,3) und einem Schmelzpunkt  $> 260^{\circ}\text{C}$   
35 umgesetzt (CA-CPl-C3,7).

B e i s p i e l 14-1

Etwa 20 g CA-CPl-C3,7 werden gemäß Beispiel 4-1 zu etwa 20 g des Kaliumsalzes von CA-CPl-C3,7 in Form von weißen Kristallen umgesetzt (im folgenden: C3,7-K).

B e i s p i e l 15

308 g 9,10-Dihydro-1-phenyl-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid werden gemäß Beispiel 6 zu 250 g 9,10-Dihydro-1-phenyl-3-chlor-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid (theoretischer Wert: 9,04 %), einer Säurezahl von 165 (theoretischer Wert: 163,7) und einem Schmelzpunkt  $> 260^{\circ}\text{C}$  umgesetzt (im folgenden CA-Pl-C3).

B e i s p i e l 15-1

Etwa 20 g CA-Pl-C3 werden gemäß Beispiel 4-1 zu etwa 20 g des Kaliumsalzes von CA-Pl-C3 in Form von weißen Kristallen umgesetzt (im folgenden: CA-Pl-C3-K).

B e i s p i e l 16

322 g 9,10-Dihydro-3-benzyl-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid werden gemäß Beispiel 6 zu 270 g 9,10-Dihydro-3-benzyl-1-chlor-9-hydroxy-9-phospha-10-oxaphenanthren-9-oxid mit einem Phosphorgehalt von 8,6 % (theoretischer Wert: 8,68 %), einer Säurezahl von 160 (theoretischer Wert: 157,3) und einem Schmelzpunkt  $> 240^{\circ}\text{C}$  umgesetzt (im folgenden: CA-Bz3-Cl).

B e i s p i e l 16-1

Etwa 20 g CA-Bz3-Cl werden gemäß Beispiel 4-1 zu etwa 20 g des Kaliumsalzes von CA-Bz3-Cl in Form von weißen Kristallen umgesetzt (im folgenden: CA-Bz3-Cl-K).

B e i s p i e l 17

100 Gewichtsteile eines Polycarbonats (Polykondensat aus Bisphenol A und Kohlensäure; "Panlite K-1,300" von der Teijin Kasei Kabushiki Kaisha, Japan) werden mit FlammSchutzmitteln versetzt, worauf man das erhaltene Gemisch mit einem

030040/0730

- 1 Brabender-Laborplastographen bei 270°C knetet. Das erhaltene Material wird bei 280°C zu einer Platte von 1,5 mm Dicke gepreßt, aus der Prüfkörper von 127 mm Länge und 13 mm Breite geschnitten werden. Diese Prüfkörper werden nach der Testmethode UL94 auf ihre flammhemmenden Eigenschaften untersucht. Die Bewertung erfolgt in vier Stufen: HB, V-2, V-1 und V-0 in der Reihenfolge der zunehmend besseren flammhemmenden Eigenschaften.

10 **B e i s p i e l 17-1**

- Die flammhemmenden Eigenschaften der in den Beispielen 1-1 bis 1-8 erhaltenen Produkte werden gemäß Beispiel 17 getestet. Hierbei werden die in Tabelle I genannten Ergebnisse erhalten. Aus der Tabelle ist die unterschiedliche Wirksamkeit der Alkalimetallsalze bzw. Erdaalkalimetallsalze ersichtlich.

Tabelle I

Flammhemm- mittel	Erdaalkalimetallsalze (Teile)	Bewertung	Flammhemm- mittel	Bewertung
kein	-	HB		
CA-Cl,3-Li	0,5	V - 2	2,0	V - 1
CA-Cl,3-Na	0,5	V - 1	2,0	V - 0
CA-Cl,3-K	0,5	V - 1	2,0	V - 0
CA-Cl,3-Rb	0,5	V - 1	2,0	V - 0
CA-Cl,3-Mg	0,5	V - 2	2,0	V - 2
CA-Cl,3-Ca	0,5	V - 2	2,0	V - 1
CA-Cl,3-Sr	0,5	V - 1	2,0	V - 1
CA-Cl,3-Ba	0,5	V - 1	2,0	V - 1

**B e i s p i e l 17-2**

- Die flammhemmenden Eigenschaften der in den Beispielen 2-1, 3-1, 8-1 und 12-1 erhaltenen Produkte werden gemäß Beispiel 17 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II genannt.

030040/0730

BAD ORIGINAL

3010375

Tabelle II

	Flammfärbemittel	Zusatzmenge (Teile)	Bewertung	Durchsichtigkeit
5	CA-B1,3-Li	2,0	HB	transparent
	CA-B1,3-Na	2,0	V - 2	transparent
	CA-B1,3-K	2,0	V - 2	transparent
	CA-B1,3-Rb	2,0	V - 1	transparent
	CA-B1,3-Mg	2,0	HB	leicht trübe
10	CA-B1,3-Ca	2,0	V - 2	trübe
	CA-B1,3-Sr	2,0	V - 2	trübe
	CA-B1,3-Ba	2,0	V - 2	trübe
	CA-Ac3-Li	2,0	V - 1	transparent
	CA-Ac3-Na	2,0	V - 0	transparent
15	CA-Ac3-K	2,0	V - 0	transparent
	CA-Ac3-Rb	2,0	V - 0	transparent
	CA-Ac3-Mg	2,0	V - 1	trübe
	CA-Ac3-Ca	2,0	V - 1	trübe
	CA-Ac3-Sr	2,0	V - 0	trübe
20	CA-Ac3-Ba	2,0	V - 0	trübe
	CA-M1,3,7-B2,6-Li	2,0	V - 0	transparent
	CA-M1,3,7-B2,6-Na	2,0	V - 0	transparent
	CA-M1,3,7-B2,6-K	2,0	V - 0	transparent
	CA-M1,3,7-B2,6-Rb	2,0	V - 0	transparent
25	CA-M1,3,7-B2,6-Mg	2,0	V - 1	leicht trübe
	CA-M1,3,7-B2,6-Ca	2,0	V - 0	trübe
	CA-M1,3,7-B2,6-Sr	2,0	V - 0	trübe
	CA-M1,3,7-B2,6-Ba	2,0	V - 0	trübe
	CA-Cl,3,7-Li	2,0	V - 1	transparent
30	CA-Cl,3,7-Na	2,0	V - 0	transparent
	CA-Cl,3,7-K	2,0	V - 0	transparent
	CA-Cl,3,7-Rb	2,0	V - 0	transparent
	CA-Cl,3,7-Mg	2,0	V - 1	leicht trübe
	CA-Cl,3,7-Ca	2,0	V - 0	trübe
35	CA-Cl,3,7-Sr	2,0	V - 0	trübe
	CA-Cl,3,7-Ba	2,0	V - 0	trübe

030040/0730

BAD ORIGINAL



- 1 Unter den Erdalkalimetallsalzen von Tabelle II sind auch sol-  
che mit schlechter Verträglichkeit, jedoch wird ihre Verträglich-  
lichkeit bei gleichzeitiger Verwendung der Alkalimetallsalze  
verbessert. Vermischt man z.B 1,0 Teil CA-M1,3,7-B2,6-K mit  
5 1,0 Teil CA-M1,3,7-B2,6-Ca, so erhält man ein transparentes,  
Flammschutzmittel, das mit V-0 bewertet wird.

B e i s p i e l 17-3

- 10 Gemäß Beispiel 17 werden unter Verwendung von Verbindungen  
aus den entsprechenden Beispielen Flammwidrigkeitstests durch-  
geführt, um die unterschiedliche Wirkung in Abhängigkeit vom  
Halogen und der Stellung des Substituenten aufzuzeigen. Die  
Ergebnisse sind in Tabelle III genannt.

Tabelle III

15

Flammschutz- mittel	Zusatzmenge (Teile)	Bewertung	Durchsichtigkeit
CA-C1-K	2,0	V - 2	transparent
CA-C3-K	2,0	V - 2	transparent
CA-B1,3-K	2,0	V - 2	transparent
CA-M1,3,7-B2,6-K	2,0	V - 0	transparent
CA-M1,3,7-B6-K	2,0	V - 1	transparent
CA-F6-K	2,0	V - 0	leicht trübe

25

B e i s p i e l 17-4

- Gemäß Beispiel 17 werden die flammhemmenden Eigenschaften  
von Verbindungen aus anderen Beispielen bewertet. Die Ergeb-  
30 nisse sind in Tabelle IV genannt.

35

L

030040/0730

BAD ORIGINAL

Tabelle IV

	Flammschutz- mittel	Zusatzmenge (Teile)	Bewertung	Durchsichtigkeit
5	CA-CN6-K	2,0	V - 0	leicht trübe
	CA-TFM6-K	2,0	V - 0	transparent
	CA-Bu3-Cl-K	2,0	V - 1	transparent
	CA-CP1-C3,7-K	2,0	V - 0	transparent
10	CA-P1-C3-K	2,0	V - 1	transparent
	CA-Bz3-Cl-K	2,0	V - 1	transparent

B e i s p i e l 18

15 100 Gewichtsteile eines aromatischen Polycarbonats (Poly-  
kondensat aus Bisphenol A und Kohlensäure; "Panlite K1-1,300")  
werden mit einem Flammschutzmittel und organischen Halogeniden  
versetzt, worauf man die flammhemmenden Eigenschaften der er-  
haltenen Massen gemäß Beispiel 17 bewertet. Die Ergebnisse  
20 sind in Tabelle V genannt. Alle Massen sind transparent. Die  
Zusatzmengen beziehen sich auf Gewichtsteile.

25

30

35

030040/0730

BAD ORIGINAL

Tabelle V

	Flammschutz- mittel	Zusatzmenge	Halogenid	Zusatzmenge	Bewertung
5	—	—	DBDE*1	2,0	HB
	—	—	TBA *2	2,0	HB
	—	—	BPC *3	2,0	HB
	CA-Cl,3-K	0,5	DBDE	0,5	V - 0
	CA-Cl,3-Rb	0,3	BPC	1,0	V - 0
10	CA-Ac3-K	0,5	DBDE	1,0	V - 0
	CA-Cl,3,7-K	0,2	DBDE	0,5	V - 0
	CA-Cl-K	2,0	DBDE	2,0	V - 0
	CA-C3-K	2,0	DBDE	2,0	V - 1
	CA-B1,3-K	2,0	DBDE	2,0	V - 1
15	CA-M1,3,7-B2,6-K	0,5	DBDE	1,0	V - 0
	CA-M1,3,7-B6-K	1,0	DBDE	2,0	V - 0
	CA-F6-K	0,1	DBDE	0,5	V - 0
	CA-CN6-K	0,5	DBDE	0,5	V - 0
	CA-TFM6-K	0,5	DBDE	0,5	V - 0
20	CA-Bu3-Cl-K	0,5	DBDE	1,0	V - 1
	CA-CP1-C3,7-K	0,5	DBDE	1,0	V - 0
	CA-Pl-C3-K	0,5	DBDE	1,0	V - 1
	CA-BZ3-Cl-K	0,5	DBDE	1,0	V - 1

25 \*1 : Decabromdiphenyläther

\*2 : Tetrabrombisphenol A

\*3 : Polykondensat aus Tetrabisphenol A und Kohlensäure

#### B e i s p i e l 19

30 100 Gewichtsteile eines Copolykondensats aus Bisphenol A  
und Terephthalsäure sowie Isophthalsäure mit durchschnitt-  
lich 70 Bisphenol A-Einheiten werden mit einem Flammschutz-  
mittel oder einer Flammschutzmittelmischung versetzt, in  
einem Brabender-Laborplastographen bei 290°C geknetet und  
35 dann mit einer Formpresse bei 300°C zu einer Platte von 1,5 mm  
Dicke geformt, aus der Prüfkörper mit einer Länge von 127 mm

und einer Breite von 13 mm geschnitten werden. Die Bewertung der flammhemmenden Eigenschaften erfolgt wie in Beispiel 17. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI genannt. Alle erhaltenen Massen sind transparent. Die Zusatzmengen werden in Gewichtsteilen ausgedrückt.

Tabelle VI

	Flammschutz- mittel	Zusatzmenge	Halogenid	Zusatzmenge	Bewertung
10	kein	—	kein	—	HB
			DBDE	2,0	HB
	CA-C1,3,7-K	2,0	None	—	V - 1
	CA-C1,3,7-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
	CA-C1,3-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
	CA-M1,3,7-B2,6-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
	CA-C3-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
15	CA-P1-C3-K	1,0	DBDE	1,0	V - 0
	CA-Ac-3-K	1,0	BPC	1,0	V - 0

## Vergleichsbeispiel 1

Insbesondere bei Verwendung der erfindungsgemäßen Flammschutzmittel in aromatischen Polycarbonaten können Verunreinigungen die charakteristischen Eigenschaften der Substrate beeinträchtigen, wie im folgenden erläutert ist.

Etwa 20 g CA-B1,3 aus Beispiel 2 und 50 ml Wasser werden in einem 100 ml-Becherglas eingebracht, worauf man unter leichtem Rühren auf einem Wasserbad 20prozentige wäßrige Kalilauge zugeibt, bis die Flüssigkeit mit einem BTB-Indikatorstreifen gerade neutral reagiert. Die erhaltene Flüssigkeit wird dann soweit eingengt, daß sich beim leichten Abkühlen Kristalle abscheiden, die abfiltriert und gesammelt werden. Da die Kristalle Kristallwasser enthalten, werden sie bei 120°C getrocknet. Hierbei erhält man ein weißes Pulver, das dem Produkt CA-B1,3-K aus Beispiel 2-1 entspricht. Vermischt man jedoch nur 0,1 Gewichtsteil des Materials mit 100 Gewichtsteilen eines aromatischen Polycarbonats, so erhält man gemäß Beispiel 17 eine Bewertung von V-O. Vermischt man andererseits

- 1 0,1 Gewichtsteil des Materials mit 100 Gewichtsteilen eines  
aromatischen Polycarbonats mit einem mittleren Molekulargewicht  
von 23 000 und hält das erhaltene Gemisch 5 Minuten bei 320°C,  
so nimmt das mittlere Molekulargewicht auf 6000 auf. Dagegen  
5 werden in den Beispielen 17 und 18 bei sämtlichen Prüfkör-  
pern die Molekulargewichte der eingesetzten Kunstharze beibe-  
halten, d.h. es ist keine Verringerung des Molekulargewichts  
zu beobachten.

10

15

20

25

30

35

L

030040/0730

~~BAD ORIGINAL~~